Neue Beispiele für die Verwendbarkeit der acetylierten Phenolcarbonsäuren zu Synthesen

I. Synthese der Tri-pyrogallolcarboyl-glukose.
II. Ueber das Amid, Anilid und Phenylhydrazid der Pyrogallol-carbonsäure.
III. Neue Synthese der Galloyl-p-oxybenzoesäure, des 3,4,5-Trioxybenzonphenons und der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

A. Refik Kadisadé
aus Janina (Türkei)

Tag der Promotion: 11. September 1918

Referenten: Prof. Dr. **Fischer**
Prof. Dr. **Gabriel**

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

Meiner lieben Mutter

Einleitung.

Unter dem Namen Gerbstoffe faßt man eine Reihe von Stoffen zusammen, welche die Eigenschaft besitzen, sich mit der tierischen Haut zu Leder zu verbinden. Sie sind in Wasser löslich, amorph, reagieren schwach sauer und besitzen einen zusammenziehenden Geschmack, fällen Leim und Eiweiß aus wässriger Lösung und geben mit Eisensalzen schwarzblaue oder tiefgrüne Färbungen. In der Natur sind diese Substanzen außerordentlich verbreitet. Trotzdem ist über die chemische Natur der einzelnen Glieder der Gruppe nur recht wenig bekannt. Sie werden darum meist benannt nach der Pflanze, in welcher sie vorkommen.

Wohl am meisten vorgeschritten sind unsere Kenntnisse bei den sogenannten Tanninen und die folgenden Zeilen wollen versuchen, einen Ueberblick über die bisherigen Untersuchungen der Tannine und die Versuche zu ihrer künstlichen Darstellung zu geben. Im Anschluß daran werden einige eigene synthetische Versuche auf diesem Gebiete geschildert.

Obwohl schon Aegypter und Griechen im Altertum Pflanzenteile als Gerbstoff angewandt haben, so war doch eine etwas eingehendere Erkenntnis der Gerbstoffnatur erst im 19. Jahrhundert möglich. Während dieses Jahrhunderts hat sich unser Wissen hinsichtlich der chemischen Natur der Gerbstoffe ungemein erweitert, aber trotzdem ist auch

die qualitative Zusammensetzung der Gerbstoffe beschränkten, legte Berzelius[12] den Grund zur quantitativen Untersuchung. Er hat die Technik der Elementaranalyse ganz wesentlich verbessert und erprobte sein vervollkommnetes Verfahren auch am Tannin. Im Jahre 1827 stellte Berzelius die erste empirische Formel des Tannins auf, dessen Zusammensetzung er als $C_{18}H_{18}O_{12}$ angab. Er hatte den Gerbstoff gereinigt, indem er ihn aus der wässerigen Lösung durch H_2SO_4 fraktioniert niederschlug. Der weiße Teil (den Berzelius für eine Schwefelsäureverbindung des Tannins ansah), wurde gesammelt, mit Bleikarbonat behandelt und der Reaktionsmasse mittels Aether der Gerbstoff entzogen.

Mit Abschluß dieser in knapper Form wiedergegebenen Untersuchungen beginnen nunmehr die neueren Gerbstoffforschungen.

Adolf Strecker[13] gelangte auf Grund mehrerer Versuche zu dem Schluß, daß Tannin eine Verbindung von Traubenzucker und Gallussäure sei, der er die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ gab. Dies Resultat würde einer Kombination von 3 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Glukose entsprechen. Als es später gelang, aus der Gallussäure zuerst durch Silbernitrat oder Arsensäure, und dann auch durch Phosphoroxychlorid eine leimfällende Substanz zu erhalten, erklärte H. Schiff[14] diese für den wesentlichen Bestandteil des Tannins, nannte sie Digallussäure und gab ihr die Formel

---

12. Dingler, 26, 130; Berzelius' Jahresber. 1828, 248.

13. A. 81 ,248 (1882); 90, 328 (1854).

14. H. Schiff, B. 4, 232, 967 (1871; A, 170, 43 (1873); B. 12, 33 (1879); Ch. Z. 19, 1680.

15. Buch. Repert. I, 311, II, 38; Berzelius' Jahresb. 1850, 224.

16. B. 30, 3151 (1897); 31, 3167 (1898).

$C_{14}H_{10}O_9$. Diese Formel war schon früher von Mulder[15] aufgestellt, aber von Strecker bekämpft worden.

Die Beobachtungen Streckers wurden später von verschiedenen Forschern bestätigt. Aber die Resultate bezüglich der Menge der Glukose, die aus dem Tannin erhalten wurden, schwankten erheblich. Die Bildung des Zuckers wurde aber von anderer Seite gänzlich bestritten, so daß die Formel von Schiff bis in die neuere Zeit in den Lehrbüchern als diejenige des Tannins angegeben wird. Die optische Aktivität des Tannins stand allerdings im Widerspruch damit. Schließlich zeigten die Bestimmung des Molekulargewichts und die Beobachtungen von P. Walden[16] über das elektrische Leitvermögen, die Absorption und das Verhalten gegen Arsensäure, daß Schiffs Digallussäure verschieden vom Tannin ist. Dieser Unterschied wurde noch größer, als es E. Fischer gelang, die Digallussäure kristallisiert zu erhalten und ihre Zusammensetzung sicher festzusetzen[17].

Die Beobachtungen M. Nierensteins[18], wonach Tannin ein Gemisch von Digallussäure und optisch aktivem Leukotannin sei, standen mit den älteren Beobachtungen über Molekulargewicht und Acidität des Tannins im Widerspruch und wurden vor allem durch Versuche E. Fischers, die sogleich ausführlicher besprochen werden sollen, vollkommen widerlegt. Auch die Ansicht von K. Feist[19], nach der Tannin aus türkischen Galläpfeln eine Kombination von Glukosegallussäure mit zwei esterartig gebundenen Molekülen Gallussäure sei, konnte nicht aufrecht erhalten werden.

Die auf diesem Gebiete bahnbrechenden Untersuchungen E. Fischers und seiner Schüler haben jetzt in die ver-

---

17. B. 41, 2890 (1908); vergl. auch E. Fischer u. K. Freudenberg, B. 46, 1124 (1913); B. 51, 45 (1918).

18. Ber. 42, 1, 1123 (1909).

19. B. 45, 1493 (1912); ferner C. 1908, II, 1352.

wirrten Angaben Klarheit gebracht. Er stellte sich zunächst die Frage, ob der von Strecker gefundene Traubenzucker ein wirklicher Bestandteil oder nur eine zufällige Beimengung des Tannins sei. Dafür war die Anwendung möglichst reiner Tanninpräparate erforderlich. Neben der Extraktion mit Aether wurde die schon von Berzelius angewandte Reinigung über das K-Salz benutzt. Besonders brauchbar erwies sich aber ein von Fischer und Freudenberg neu ausgearbeitetes Verfahren, das auf der Extraktion der neutralisierten wäsesrigen Lösung mit Essigäther beruht. Mit den gereinigten Präparaten wurden dann die Versuche von Strecker, das Tannin mit Schwefelsäure zu spalten, wiederholt. Dabei wurde aber die Menge des Zuckers in dem Tannin aus chinesischen Zackengallen zwischen 7 und 8% gefunden, während Strecekr, dessen Tannin wahrscheinlich aus türkischen Galläpfeln stammte, also von dem Präparat Fischers verschieden war, 15—22% erhalten hatte. An Gallussäure fanden Fischer und Freudenberg 93,7%. Dieser Befund wies auf eine Verbindung von 1 Mol. Glukose mit 9—10 Mol. Gallussäure hin[20].

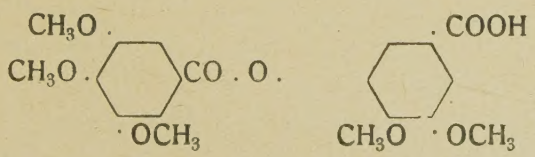
Weiteren Einblick in die Bildungsverhältnisse der Gallussäuremoleküle unter sich und mit dem Zucker erlaubte die Beobachtung von Herzig[21] am Methylderivat des chinesischen Tannins, dem sogenannten Methylotannin. Das Methylotannin entsteht durch Einwirkung von Diazomethan auf Tannin. Da es gegen Alkali ganz indifferent ist, dürfte es weder eine freie Carboxyl- noch eine freie Phenolgruppe enthalten. Bei der Hydrolyse wurde daraus von Herzig neben Trimethylgallussäure die unsymmetrische m, p-Dimethylgallussäure erhalten. Die Kombination dieses Befundes mit dem eben erwähnten Ergebnis der sauren Hydrolyse

20. B. 46, 3, 1, 3272 (1913).

21. B. 38, 989 (1905); M. 30, 543 (1909).

des Tannins führten Fischer zu dem genialen Schluß, daß das Tannin aus chinesischen Zackengallen im wesentlichen eine Verbindung von Glukose mit 5 Mol. m-Digallussäure ist in der Art, daß das Tannin kein Karboxyl enthält, und daß deshalb die gesamte Digallussäure esterartig wie in der p-Acetylglukose gebunden ist. Dementsprechend faßte Fischer das Methylotannin als Kombination von Glukose mit 5 Mol. Pentamethyl-m-digallussäure auf. Diese Hypothesen wurden zum Ausgangpunkt weiterer Versuche gemacht. Um sie zu erhärten, wurde der Weg der Synthese beschritten und zunächst die Synthese der Pentagalloylglukose ausgeführt. Sie wurde dargestellt, indem Glukose mit Chinolin und einem mäßigen Ueberschuß von Tricarbomethoxygalloylchlorid 24 Stunden geschüttelt wurde, wobei völlige Lösung eintrat. Durch vorsichtige Verseifung dieses Produktes mit überschüssigem Alkali wurde dann die Pentagalloyl-glukose erhalten, welche mit Tannin eine große Aehnlichkeit zeigte und sich von diesem nur im Drehungsvermögen, und in der Menge der Gallussäure, die bei der Hydrolyse entsteht, unterschied.

Daran schließt sich die Synthese der beiden völlig methylierten Penta-m-digalloylglukosen, welche mit dem oben erwähnten Methylotannin von Herzig[21] verglichen werden sollten. Als Ausgangsmaterial diente die Pentamethyl-m-digallussäure[22],



22. B. 46, 3, 1, 3279 (1913).

die ein schön kristallisierendes Chlorid liefert. Bei der Behandlung des letzteren mit α- oder β-Glukose entstehen Kuppelungsprodukte, die als Pentacylderivate der α- und β-Glukose betrachtet werden und sich hauptsächlich durch das Drehungsvermögen unterscheiden. Ihr Vergleich mit einem Methylotannin, welches aus gereinigtem Tannin von chinesischen Zackengallen dargestellt war, hat eine überraschende Aehnlichkeit, besonders bei dem Präparat aus β-Glukose, gezeigt.

Nach diesen Beobachtungen kann kein Zweifel mehr bestehen, daß die beiden synthetischen Pentaglukosen dem Methylotannin nahe verwandt sind. Der Versuch, das Tannin selbst künstlich aus m-Digallussäure aufzubauen, hat allerdings wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten bisher noch nicht zum Ziel geführt.

Auch die Strukturfrage des Tannins ist noch keineswegs erledigt. Denn die Resultate der Elementaranalyse oder der Hydrolyse gestatten keine sichere Unterscheidung zwischen einer Verbindung von Glukose mit 10 oder mit 9 bezw. 11 Mol. Gallussäure. Es fragt sich außerdem, ob das Tannin ein einheitlicher Körper ist[23]. Es könnte ebensogut ein Gemisch von gleichartigen Stoffen sein.

Der Nachweis, daß die synthetische Pentagalloyl-glukose ein Gerbstoff der Tanninklasse ist, hat gegenüber diesen Fragen eine viel größere Bedeutung.

Es hat sich nun weiter gezeigt, daß das Verfahren, welches zur Synthese der Pentagalloyl-glukose diente, sich verallgemeinern, d. h. auch auf andere Phenol-carbonsäuren übertragen läßt. So wurde eine Penta (p-oxybenzoyl)-glukose bereitet, deren Elementaranalyse zeigte, daß es sich um eine Pentaacylverbindung handelt. Die Verbindung der Pyrogallol-carbonsäure, die als Penta-(pyrogalloyl)-glukose be-

23. B. 46, 3, 1 (1913).

zeichne wird, ist besonders erwähnenswert. Sie ist mit dem Gallussäurederivat isomer, zeigt im allgemeinen das gleiche Verhalten, unterscheidet sich aber davon durch die geringe Löslichkeit in Wasser.

Neuere Arbeiten Emil Fischers auf dem Gebiete der Tanninchemie haben die partielle Acylierung der Zucker und mehrwertigen Alkohole zum Gegenstand. Die früheren Acylierungsversuche waren auf die Gewinnung der Endprodukte gerichtet. Es ist sehr schwierig, durch diese Methoden partiell acylierte Zucker zu isolieren. Es schien daher notwendig zu sein, neue Verfahren zu finden, und zu diesem Zweck benutzte E. Fischer die Acetonverbindungen der Zucker, in denen ein Teil der Hydroxylgruppen durch die acetalartige Bindung des Acetons festgelegt ist. So wurden zunächst bei Dulcit und Mannit gute Resultate erzielt[24]. Alsdann wurde das Verfahren verallgemeinert durch Uebertragung auf den Erythrit und den Traubenzucker[25]. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde der partiellen Acylierung des Traubenzuckers gewidmet, weil derartige Produkte ohne Zweifel in der Natur, z. B. in der Gruppe der tanninartigen Gerbstoffe, vorkommen. Die Fruchtbarkeit der neuen Methode der teilweisen Acylierung wurde schließlich bei Gallussäure erwiesen[26]. Dabei wurde aus der Monoacetonglukose eine amorphe Trigalloyl-glucose erhalten, die sich

24. B. 48, 1, 267 (1915).

25. E. Fischer u. Ch. Rund, B. d. D. chem. Ges. 49, 88 (1916).

26. E. Fischer u. M. Bergmann, Sitzgber. d. Berl. Akademie, 1916, 670. B. 51, 45, 1918.

im wesentlichen wie ein Gerbstoff der Tanninklasse verhält. Eine Monogalloyl-glucose dagegen, die aus der Diacetonglucose entsteht, zeigt die charakteristische Reaktion der Gerbstoffe, die Leimfällung, nicht mehr und unterscheidet sich auch in den Löslichkeitsverhältnissen von den Polygalloylderivaten der Glukose. Nach dem eben Angeführten scheint es, wie schon früher von E. Fischer bemerkt wurde[27], daß eine Galloylgruppe nicht genügt, um die Glukose in einen Gerbstoff zu verwandeln.

Die Einführung der Galloylgruppe wurde früher mit Hilfe der Chloride der Carbomethoxyverbindung ausgeführt. Es hat sich aber in der letzten Zeit gezeigt, daß man mit den Chloriden der Acetylkörper noch bessere Resultate erhält.

Alle diese synthetischen Gerbstoffe sind amorphe Substanzen. In jüngster Zeit wurde ein Monogalloylderivat der Fruktose gewonnen[28], welches schön kristallisiert, und das Gegenstück zu dem einzigen kristallisierten synthetischen Galloylderivat der Zuckergruppe, der Penta-(trimethylgalloyl-)β-glukose darstellt. Es muß aber bemerkt werden, daß diese Monogalloylfruktose wie die entsprechende Monogalloylglukose keine Gerbstoffreaktionen aufweist.

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Methode der partiellen Acylierung der Glukose auch auf Pyrogallolcarbonsäure auszudehnen, wobei zunächst nur die Gewinnung einer Tripyrogalloylglukose aus der Monoacetonglukose ins Auge gefaßt wurde. Bekanntlich sind in der Monoaceton-glucose zwei Hydroxylgruppen des Zuckers durch Aceton gebunden, so daß die übrigen drei Hydroxylgruppen noch mit Säuren, in diesem Falle also mit Pyrogallol-carbonsäure, in Reaktion treten können.

Für die Einführung der Pyrogalloylgruppe wurde das

27. B. d. Berl. Akad. 1916, 1296.

28. E. Fischer u. H. Noth, B. d. Berl. Akad., 1916, 1296.

bisher unbekannte Chlorid der Triacetyl-pyrogallol-carbonsäure verwendet, das sich aus der Triacetyl-pyrogallol-carbonsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid bereiten läßt. Für die Acetylierung der Pyrogallolcarbonsäure wurde dasselbe Verafhren eingeschlagen, das sich bei der Verwandlung von Gallussäure in die Triacetylverbindung gut bewährt hatte[29], nämlich Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Chlorzink. Allerdings war der Erfolg in meinem Fall weniger zufriedenstellend. Die Ausbeute an Triacetyl-pyrogallol-carbonsäure betrug nur 57%, weil nebenbei in Kaliumbicarbonatlösung unlösliche anhydridartige Stoffe in großer Menge entstehen.

Auch die Verwandlung der acetylierten Säure in ihr Chlorid verlief hier weniger glatt als bei der Gallussäure. Doch konnte das Triacetyl-pyrogalloyl-chlorid nach mehrmaligem Kristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther schließlich ganz rein in schönen weißen Nadeln erhalten werden.

Zur Darstellung der Tri-triacetyl-pyrogalloyl-monoaceton-glucose ließ ich das eben besprochene Chlorid auf Monoaceton-glukose in Gegenwart von Chinolin einwirken, wobei mit recht befriedigender Ausbeute der Acetyl-acetonkörper entstand. Er ist amorph und läßt sich leicht aus Methylalkohol umlösen.

Bei der Behandlung der Triacetyl-pyrogalloyl-monoaceton-glucose mit Alkali spalten sich daraus leicht die Acetylgruppen ab und man erhält die Tripyrogalloyl-Aceton-glukose mit 55% Ausbeute. Diese ist ebenfalls amorph, löst sich schwer in Wasser und gibt alle Reaktionen der Gerbstoffe.

Die Tripyrogalloyl-Aceton-glukose verliert beim Er-

29. E. Fischer u. M. Bergmann, Sitzgber. d. Berl. Akademie, 1916, 572.

wärmen mit 1/2 n-Schwefelsäure das Aceton und es resultiert die Tripyrogalloyl-glukose. Sie zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Tanningerbstoffe, unterscheidet sich aber von der entsprechenden Trigalloyl-glukose[30] durch die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser[31], eine Verschiedenheit, wie sie ähnlich zwischen Pentagalloyl- und Pentapyrogalloyl-glukose beobachtet wurde.

Es ist noch nicht möglich, für die beschriebenen Triacylverbindungen des Traubenzuckers Konstitutionsformeln aufzustellen, da nicht einmal die Struktur der Aceton-glukosen mit Sicherheit bekannt ist.

Triacetyl-pyrogallolcarbonsäure.

$(CH_3CO.O)_3.C_6H_2.COOH$

Uebergießt man 5 g Pyrogallol-carbonsäure (1:2:3:4) mit 15 g Essigsäureanhydrid und fügt 0,5 g Chlorzink zu, so tritt unter bedeutender Erwärmung rasch Lösung ein. Die Lösung wird etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, alsdann abgekühlt und unter Umrühren in 200 ccm Eiswasser gegossen. Hierbei scheidet sich eine gelblich gefärbte, ölige Masse ab, die sich beim Reiben in kurzer Zeit in einen Kristallbrei verwandelt. Dieser wird nur teilweise von wässerigem Kaliumbikarbonat aufgenommen. Beim Versetzen der abfiltrierten, gelb gefärbten Lösung mit verdünnter Salzsäure fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wird. Ausbeute 4,9 g oder 57% der Theorie. Die Säure löst sich in warmem

30. E. Fischer u. M. Bergmann, Sitzgber. der Berl. Akademie, 1916, 575.

31. Vergl. auch d. experimentellen Teil.

Aethylalkohol und Aceton leicht, etwas schwerer in Essigäther, und in Benzol sehr schwer. Sie sintert von 150° an zunehmend und schmilzt bei 165—167° (unk.) zu einer farblosen Flüssigkeit.

Bei 78° und 11 mm verliert sie nicht an Gewicht, ist also im Gegensatz zur Triacetylgallussäure wasserfrei.

Für die Analyse wurde die Substanz aus heißem Alkohol umkristallisiert und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1603 g Subst. gaben 0,3104 g CO_2 u. 0,0642 g H_2O.
Für $C_{13}H_{12}O_8$ (296,1)
Ber.: C 52,69; H 4,41.
Gef.: C 52,81; H 4,48.

Triacetyl-pyrogallolcarboyl-chlorid.
$(CH_3CO.O)_3.C_6H_2.COCl$

5 g gut getrocknete Triacetyl-pyrogallol-carbonsäure wurden bei Abschluß der Luftfeuchtigkeit mit 10 ccm trockenem Chloroform und 5,5 g frisch gepulvertem Phosphorpentachlorid geschüttelt. Die rasch einsetzende lebhafte Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad beendet, wobei unter Entwicklung von Salzsäure sehr bald Lösung der Säure eintritt. Die von unverbrauchtem Phosphorpentachlorid abgegossene Flüssigkeit wurde nun unter stark vermindertem Druck aus einem Bad von 50—55° verdampft. Der gelblich gefärbte, feste Rückstand löste sich schon in der Kälte in 7 ccm trockenem Chloroform. Nach Zugabe von viel Petroläther schied sich das Triacetyl-pyrogallolcarboyl-chlorid kristallinisch ab. Ausbeute 4,8 g oder 90% der Theorie. Nach Abkühlung durch eine Kälte-

mischung wurde abgesaugt und stark abgepreßt. Das Umkristallisieren und Abpressen wurde noch zweimal wiederholt und dabei schließlich das Chlorid in schön weißen, glänzenden Kristallen erhalten.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum getrocknet.

0,2006 g Subst.: 0,0917 g AgCl.
Für $C_{13}H_{11}O_7Cl$ (314,5)
Ber.: Cl 11,27.
Gef.: Cl 11,26.

Das Chlorid schmilzt bei 85—87°. In Äceton und Chloroform löst es sich schon in der Kälte, ferner leicht in warmem Aether und warmem Benzol, und sehr leicht in Essigester. Es kann auch aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden; nur ist dann der Verlust größer, als wenn ein Gemisch von Chloroform und Petroläther verwendet wird.

Tri-(triacetyl-pyrogallolcarboyl)-monoaceton-glukose.
$[(CH_3CO.O)_3.C_6H_2.CO]_3.C_6H_7O_6.C_3H_6$

In einem trockenen Gefäß wurde 1 g scharf getrocknete und gepulverte Monoacetonglucose[32] mit 2,9 g Chinolin, 5,6 ccm trockenem Chloroform und 4,7 g reinem triacetyl-pyrogallolcarboyl-chlorid (Sm. P. 85—87°) geschüttelt. Unter mäßiger Erwärmung entstand eine schwach gelb gefärbte Lösung, die noch fünf Tage unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei 50° aufbewahrt wurde, wobei sie sich allmählich schwach braun färbte. Dann wurde zur Entfernung

32. E. Fischer u. Rund, Ber. d. D. chem. Ges. 49, 88 (1916).

des Chinolins erst mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser geschüttelt und schließlich unter stark vermindertem Druck von Chloroform befreit. Als der Rückstand in der Wärme in 12 ccm Methylalkohol gelöst und dann wieder abgekühlt wurde, fiel das Reaktionsprodukt sofort aus und die Fällung vermehrte sich noch bei starker Abkühlung in einer Kältemischung. Schließlich wurde noch zweimal aus Methylalkohol umgelöst. Die Substanz ist dann noch schwach gelb gefärbt und amorph. Ausbeute nach dem dem Trocknen im Vakuumexsikkator 2,9 g.

Zur Analyse wurde bei 78° und 20 mm über Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz getrocknet.

0,1596 g Subst.: 0,3200 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
0,1433 g Subst. (and. Präparat): 0,2875 g CO_2 und 0,0567 g H_2O.

Für $C_{48}H_{46}O_{27}$ (1054,37)
Ber.: C 54,63; H 4,40.
Gef.: C 54,68; H 4,43.
C 54,71; H 4,42.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-\ 3.00^0 \times 2{,}6124}{1 \times 0.2326 \times 0.810} = -\ 41{,}5^0$$

Eine zweite Bestimmung mit einem anderen Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-\ 3{,}30^0 \times 2{,}6970}{1 \times 0{,}826 \times 0{'}2677} = -\ 40{,}2^0$$

Die Tri-triacetyl-pyrogallolcarboyl-acetonglukose ist in

Aethylalkohol schwer löslich, löst sich aber leicht in Aceton, Chloroform und Methylalkohol.

Tripyrogallolcarboyl-aceton-glukose.
$[(C_6H_2(OH)_3 . CO]_3 . C_6H_7O_6 . C_3H_6$

3 g feingepulverter Acetylkörper wurden mit 30 ccm Alkohol und 12 ccm Aether übergossen und dazu im Wasserstoffstrom unter dauerndem Schütteln innerhalb fünf Minuten 30 ccm 2 n/Natronlauge zugetropft. Dabei ging die Hauptmenge des Acetylkörpers unter schwacher Selbsterwärmung in Lösung. Durch gelinde Kühlung wurde die Temperatur unter 20° gehalten. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wurde jetzt dauernd kräftig geschüttelt, bis nach ungefähr einer Stunde eine klare, rein gelb gefärbte Lösung entstanden war. Als sie nach einer weiteren Viertelstunde mit Schwefelsäure genau auf Lackmus neutralisiert wurde, fiel ein gelber Niederschlag aus. Ich destillierte nun zunächst Alkohol und Aether unter stark vermindertem Druck größtenteils, schüttelte dann mehrmals mit Essigäther, wusch die Auszüge sorgfältig mit wenig Wasser und verdampfte zuletzt den Essigäther unter stark vermindertem Druck. Der Rückstand, eine braune, amorphe, dem Tannin ähnliche Masse, wurde zur völligen Entfernung des Essigäthers in wenig kaltem Alkohol gelöst, der Alkohol verdampft, das Umlösen und Verdampfen noch einmal wiederholt und schließlich der Alkohol im Vakuumexsikkator größtenteils entfernt.

Die Ausbeute betrug dann etwa 1 g oder 55% der Theorie. Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd auf konstantes Gewicht gebracht.

0,1252 g Subst.: 0,2458 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.
0,1547 g Subst. (and. Präparat): 0,3034 g CO_2 u. 0,0617 g H_2O.

Für $C_{30}H_{28}O_{18}$ (676,22)
Ber.: C 53,24; H 4,17.
Gef.: C 53,54; H 4,54.
C 53,49; H 4,46.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-\ 0{,}85^0 \times 2{,}5174}{1 \times 0{,}8026 \times 0{,}1048} = -\ 25{,}4^0$$

Ein anderes Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-\ 0{,}90^0 \times 2{,}2890}{1 \times 0{,}7970 \times 0{,}1012} = -\ 26{,}1^0$$

Die Tripyrogallolcarboyl-aceton-glukose ist in warmem Wasser ziemlich schwer löslich. In Essigäther, Aceton und Alkohol löst sie sich sehr leicht, dagegen in Benzol und Chloroform schwer. Mit Eisenchlorid gibt sie eine ganz dunkle nahezu schwarze Färbung. Ihre alkoholische Lösung gibt mit wässeriger Leimlösung eine starke Fällung.

Tripyrogallolcarboyl-glukose.
$[C_6H_2(OH)_3 . CO]_3 . C_6H_9O_6$

3 g Tripyrogalloyl-aceton-glukose wurden mit 100 ccm n/2 Schwefelsäure zwei Stunden auf 70° erwärmt. Dabei ging der größte Teil des Acetonkörpers in Lösung, was

durch häufiges kräftiges Schütteln möglichst beschleunigt wurde. Dann wurde vom wenigen Unlöslichen abgegossen, die entstandene gelbe Lösung rasch bis 90° erhitzt, kurze Zeit bei dieser Temperatur gehalten, schnell abgekühlt und zuletzt mit Natronlauge genau auf Lackmus neutralisiert. Jetzt wurde die Flüssigkeit mehrmals mit warmem Essigäther ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge mit wenig Wasser gewaschen und schließlich unter stark vermindertem Druck verdampft. Zur völligen Entfernung des Essigäthers diente mehrmaliges Lösen in Alkohol und nachfolgendes Verdampfen, wie es schon vorher bei dem Acetonkörper beschrieben wurde. Ausbeute an dem schwach gelb gefärbten Präparat 1,4 g oder etwa 50% der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° und 0,2 mm über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,0998 g Subst.: 0,1865 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.
0,1406 g Subst. (and. Präp.): 0,2638 g CO_2 u. 0,0510 g H_2O.

Für $C_{27}H_{24}O_{18}$ (636,1)
Ber.: C 50,93; H 3,80.
Gef.: C 50,97; H 3,98.
C 51,17; H 4,05.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in trockenem Aceton.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+\ 0{,}72^0 \times 2{,}6082}{1 \times 0{,}7969 \times 0{,}1046} = +\ 22{,}5^0$$

Bei einem zweiten Präparat wurde

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+\ 0{,}78^0 \times 2{,}7113}{1 \times 0{,}7988 \times 0{,}1096} = +\ 22{,}1^0$$

gefunden.

Bei den vorher beschriebenen Operationen wird die Tripyrogallolcarboyl-glukose, wie schon erwähnt, als amorphe, ganz schwach gelb gefärbte, spröde Masse erhalten. Ihr Geschmack ist etwas bitter und adstringierend. Sie löst sich leicht in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Pyridin und Essigäther, sehr schwer in Aether, Chloroform und Benzin. In heißem Wasser löst sie sich ziemlich leicht. Die nicht zu verdünnte Lösung trübt sich beim Erkalten. Mit Eisencholrid gibt sie eine dunkelschmutzige Färbung und nach kurzer Zeit einen dunklen Niederschlag. Die nicht zu verdünnte Lösung gibt ferner mit Leimlösung sofort eine milchige Trübung und dann einen amorphen Niederschlag. Die letztgenannte Reaktion ist aber lange nicht so charakteristisch wie bei der Trigalloyl-glukose[33].

Die zehnprozentige alkoholische Lösung mit der gleichen Menge zehnprozentiger alkoholischer Arsensäurelösung versetzt, gerinnt auch bei tagelangem Stehen nicht; dagegen entsteht in kurzer Zeit (2—4 Minuten) eine Gallerte, wenn die zwanzigprozentige alkoholische Lösung des Gerbstoffes mit der gleichen Menge zehnprozentiger alkoholischer Arsensäurelösung versetzt wird.

33. E. Fischer u. M. Bergmann, Sitzgber. d. Berl. Akademie, 1916, 575.

II. Ueber das Amid, Anilid und Phenylhydrazid der Pyrogallol-carbonsäure.

Der Besitz des schön kristallisierenden Triacetyl-pyrogallolcarboyl-chlorids hat mich veranlaßt, die Darstellung einiger in der Literatur noch nicht beschriebener Abkömmlinge der Pyrogallol-carbonsäure zu versuchen.

Ein Triacetyl-pyrogalloyl-amid habe ich erhalten, als ich in die ätherische Lösung des Chlorids Ammoniak einleitete. Das acetylierte Amid ließ sich mit Natronlauge leicht zum freien Amid verseifen, wobei das Pyrogalloyl-amid als hübsch kristallisierender Körper gewonnen wurde.

Ebenso leicht konnten ein Triacetyl-pyrogalloyl-anilid und das acetylfreie Anilid bereitet werden.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Triacetyl- pyrogalloyl-chlorid verläuft ebenfalls recht glatt, und es entsteht das kristallisierte Triacetyl-pyrogalloyl-phenylhydrazid. Dessen Verseifung in das Phenylhydrazid der Pyrogallolcarbonsäure ist mir aber noch nicht einwandfrei gelungen. Das von mir erhaltene Reakitonsprodukt war amorph und konnte am besten aus heißem Wasser umgelöst werden. Die Analysenresultate gaben keinen sicheren Anhaltspunkt über die Zusammensetzung des Körpers. Daß aber Acetylgruppen abgespalten waren, bewies die Färbung mit Eisenchlorid.

Triacetyl-pyrogallolcarboyl-amid.

$(CH_3CO.O)_3.C_6H_2.CO.NH_2$

Zu 50 ccm trockenem Aether, durch welchen schon

während einiger Sekunden ein schwacher Strom trockenen Ammoniakgases geleitet war, wird unter dauerndem Schütteln und Kühlung mit Kältemischung die Lösung von 2 g Triacetyl-pyrogallolcarboyl-chlorid in 25 ccm trockenem Aether ziemlich schnell zugefügt. Sofort scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag des gebildeten Amids ab. Dabei wird weiterhin langsam Ammoniak durch die Flüssigkeit geleitet, aber nicht länger als etwa zwei Minuten, weil sonst zu weitgehende Veränderung stattfindet. Das ausgefallene Amid wird dann rasch abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und zuletzt gepreßt. Da es schon einen Teil seiner Acetylgruppen verloren hat, muß zur Erzielung eines einheitlichen Präparates erneut acetyliert werden. Zu dem Zweck wird die Substanz erst bei 80° und 11 mm sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet, dann mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und der 2½ fachen Menge trockenen Pyridins versetzt. Die entstehende klare Lösung bewahrt man etwa 15 Stunden auf. Gibt man dann Petroläther zu, so fällt beim Reiben und Abkühlen das dreifach acetylierte Amid aus, das mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung mehr geben darf. Es wird abgesaugt, stark gepreßt und schließlich aus heißem absot. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1,3 g oder 72% der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 80° und 11 mm über P_2O_5 getrocknet.

0,1173 g Subst.: 4,6 ccm N (bei 16° u. 740 mm über 30% KOH).

0,1480 g Subst.: 0,2880 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.

Für $C_{13}H_{13}O_7N$ (295,1)

Ber.: C 52,86; H 4,44; N 4,74.

Gef.: C 53,07; H 4,65; N 4,45.

Das acetylierte Amid schmilzt nach vorheriger Sinterung

bei 157—159°. Es ist in Wasser schwer, in Benzol sehr schwer löslich; löst sich dagegen leicht in warmem Chloroform, Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton. Im Pyridin löst es sich schon in der Kälte.

Pyrogallolcarboyl-amid.

$C_6H_2(OH)_3 . CO . NH_2$

Zur Darstellung des freien Pyrogallolcarboyl-amids werden 2 g reinen Acetylkörpers, oder eine entsprechende Menge des vorher erwähnten Rohproduktes mit 10 ccm Wasser übergossen und dazu unter Abkühlung im Wasserstoffstrom 12 ccm 2 n-Natronlauge zugetropft. Beim Schütteln löst sich die Substanz leicht mit gelber Farbe auf. Nach einer Stunde versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion und verdampft unter vermindertem Druck auf das halbe Volumen. Wird jetzt bei Zimmertemperatur aufbewahrt, so scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle ab, die aus oft gekreuzten Nadeln bestehen. Das Rohprodukt ist etwas gelblich gefärbt. Zur Reinigung wird es deshalb in heißem Wasser gelöst, mit wenig Tierkohle aufgekocht, die Flüssigkeit filtriert und langsam abgekühlt. Man erhält auf diese Weise rein weiße Kristalle. Ausbeute an reiner Substanz 65% der Theorie. Schmelzpunkt 33—35°.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1268 g Subst.: 9,2 ccm N (bei 15° und 754 mm).
0,1430 g Subst.: 0,2616 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.
Für $C_7H_7O_4N$ (169,05)
Ber.: C 49,70; H 4,14; N 8,28.
Gef.: C 49,89; H 4,03; N 8,43.

Das Pyrogallolcarboyl-amid ist in warmem Alkohol, Aceton und Chloroform schwer, in Aether sehr schwer löslich, leicht dagegen in warmem Wasser und in Pyridin.

Triacetyl-pyrogallolcarboyl-anilid.
$(CH_3CO.O)_3.C_6H_2.CO.NH.C_6H_6$

Zu einer warm bereiteten und dann stark gekühlten Lösung von 1 g Triacetyl-pyrogallolcarboyl-chlorid in 15 ccm trockenem Aether werden 0,8 g Anilin (ca. 3 Mol.) tropfenweise zugesetzt. Dabei entsteht ein kristallinischer Niederschlag. Es wird abgesaugt, mit Aether gewaschen, gepreßt und aus absol. Alkohol umkristallisiert. Er bildet dann mikroskopische, lange Nadeln, die bei 168—169° schmelzen. Ausbeute 0,9 g oder etwa 82% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Triacetyl-pyrogallolcarboyl-anilid bei 100° und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1506 g Subst. gaben bei 15° und 748 mm 5,2 ccm N.
0,1486 g Subst. gaben 0,3341 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
Für $C_{19}H_{17}O_7N$ (371)
Ber.: C 61,45; H 4,58; N 3,77.
Gef.: C 61,32; H 4,75; N 3,98.

Die Substanz gibt mit Eisenchlorid keine sichtbare Färbung. Sie löst sich sehr leicht in Aethylalkohol, Chloroform und Essigäther. In Aceton löst sie sich schon in der Kälte, dagegen in Benzol schwer und in Aether so gut wie gar nicht. Auch in Wasser ist das Anilid nahezu unlöslich. An der Luft färbt es sich allmählich schwach rosa.

Pyrogallolcarboyl-anilid.
$C_6H_2(OH)_3 . CO . NH . C_6H_5$

Zur Verwandlung in das freie Pyrogallolcarboyl-anilid werden 1,5 g Acetylkörper in 10 ccm Alkohol suspendiert und im Wasserstoffstrom unter Eiskühlung allmählich mit 7,5 ccm 2 n-Natronlauge versetzt, wobei sehr rasch eine klare gelbgefärbte Lösung eintritt. Nach einstündigem Aufbewahren im Wasserstoffstrom wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, dann mehrmals mit Essigäther ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge mit wenig Wasser gewaschen, etwas konzentriert und mit Aether versetzt, während das Anilid dabei in Lösung geht, bleiben einige Verunreinigungen ungelöst zurück. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird wieder im Vakuum konzentriert und dann mit Petroläther das Anilid kristallisiert gefällt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man den Körper rein. Ausbeute 0,5 g oder 50% der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° und 11 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1082 g Subst. gaben 5,2 ccm N (bei 18° und 755 mm).
0,0840 g Subst. gaben 0,1961 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.
Für $C_{13}H_{11}O_4N$ (245)
Ber.: C 63,67; H 4,49; N 5,71.
Gef.: C 63,67; H 4,79; N 5,53.

Das Pyrogallolcarboyl-anilid schmilzt nach geringem Sintern bei 164—166°. Es löst sich außer in warmem Wasser sehr leicht in Essigäther, Aether, weniger leicht in Alkohol und Chloroform.

Triacetyl-pyrogallolcarboyl-phenylhydrazid.
$(CH_3CO.O)_3.C_6H_2.CONH.NH.C_6H_5$

Fügt man zu einer Lösung von 0,5 g reinem Phenylhydrazin in 5 ccm trockenem Aether unter guter Kühlung tropfenweise 0,5 g Triacetyl-pyrogalloyl-chlorid, das in 10 ccm trockenem Aether gelöst ist, so entsteht unter schwacher Selbsterwärmung ein weißer kristallinischer Niederschlag. Er wird mit Wasser durchgeschüttelt, um das gebildete salzsaure Phenylhydrazin in Lösung zu bringen. Die abgesaugte und mit Aether nachgewaschene Substanz läßt sich aus wenig warmem Alkohol umkristallisieren. Man erhält dann meist mikroskopische Rhomben. Schmelzpunkt 165—168°. Die Ausbeute an umkristallisierter Substanz beträgt 0,43 g oder etwa 70% der Theorie.

Für die Analyse wurde der Körper bei 100° und 11 mm über P_2O_5 getrocknet.

0,1335 g Subst.: 7,95 ccm N (bei 16° und 753 mm).
0,1497 g Subst.: 0,3230 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.
Für $C_{19}H_{18}O_7N_2$ (386)
Ber.: C 59,07; H 4,66; N 7,25.
Gef.: C 58,85; H 4,58; N 6,96.

Das Triacetyl-pyrogallolcarboyl-phenylhydrazid ist in Wasser auch in der Wärme nur sehr schwer löslich. Es löst sich dagegen sehr leicht in Aceton und kann daraus durch Wasser kristallinisch wieder ausgefällt werden. Ferner löst es sich leicht in Aethyl- und Methyallkohol, weniger leicht in Aether.

Die Verwandlung des Aethylkörpers in das freie Phenylhydrazid ist bisher nur mangelhaft gelungen. Denn bei der Verseifung mit Natronlauge im Wasserstoffstrom bei 20° und nachherigem Ansäuern wurde ein farbloser, amorpher

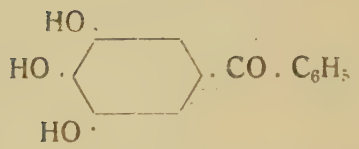
Körper erhalten, dessen Kristallisation bisher nicht glückte und dessen Zusammensetzung auch nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei der Elementaranalyse recht erhebliche Abweichungen von den Werten zeigte, welche sich für das erwartete Pyrogallolcarboyl-phenylhydrazid berechnen (Kohlenstoff 1% und Stickstoff 2,5% zu niedrig).

III. Neue Synthese der Galloyl-p-oxybenzoesäure. des 3,4,5-Trioxybenzonphenons und der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

Schließlich wurden noch einige weitere Versuche ausgeführt, um neue Beispiele zu erbringen für die Brauchbarkeit der Acetylderivate von Phenolcarbonsäuren für Synthesen. Als erster Fall wurde gewählt die Darstellung der Galloyl-p-oxybenzoesäure. Sie gelingt leicht auf folgendem Wege: Triacetylgalloyl-chlorid wurde mit p-Oxybenzoesäure vereinigt zur Triacetylgalloyl-p-oxybenzoesäure, die sich bei der Abspaltung der Acetyle glatt in die Galloyl-p-oxybenzoesäure umwandelt. Dasselbe Ziel war früher mit Hilfe der Tricarbometoxy-p-oxybenzoesäure erreicht worden[34].

Die leicht darstellbaren Chloride der Acetyl-phenolcarbonsäuren sind überhaupt für verschiedenartige Synthesen ein sehr geeignetes Mittel. So konnte aus dem Triacetyl-galloyl-chlorid ein Trioxy-benzophenon gewonnen werden, genau, wie das E. Fischer[35] schon mit dem Tricarbometoxy-galloal-chlorid ausgeführt hat. Da aber auch bei meinem Verfahren unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids eine teilweise Freilegung der Hydroxylgruppen des Gallussäurerestes erfolgt, so war die Isolierung eines einheitlichen Zwischenproduktes nicht möglich und es mußte durch völlige Verseifung gleich auf das freie Trioxybenzophenon hingearbeitet werden. Nach der Synthese muß diesem, wie E. Fischer hervorhob, folgende Struktur

34. B. d. D. chem. Ges:, 41, 2, 2888 (1908):
35. B. d. D. chem. Ges:, 42, 1, 1018 (1909):



gegeben werden. Es ist also von dem gleich zusammengesetzten Alizaringelb verschieden[36].

Die Phenol-carbonsäuren besitzen die Fähigkeit, mit ihresgleichen Anhydride zu bilden in der Weise, daß das Carboxyl des ersten Moleküls in die Phenolgruppe des zweiten esterartig eingreift[37]. Als das einfachste Beispiel kann das erste Anhydrid der Oxybenzoesäure angeführt werden:

$$OH . C_6H_4 . CO . O . C_6H_4 . COOH$$

Durch Kuppelung eines dritten Moleküls Oxybenzoesäure entsteht folgendes System:

$$HO . C_6H_4 . CO . O . C_6H_4 . CO . O . C_6H_4 . COOH$$

Solche esterartige Anhydride wurden von E. Fischer und Freudenberg „Depside" genannt. Je nach der Zahl der Carbonsäuren, die zusammengekuppelt sind, unterscheidet man Di-, Tri- und Tetradepside, von denen manche Gerbstoffeigenheiten zeigen.

Solche Depside aus p-Oxybenzoesäure wurden schon im Jahre 1883[38] durch Klepl gewonnen. Uebersichtlicher ist folgender von E. Fischer eingeschlagener Weg, der zugleich typisch ist für analoge Depsidsynthesen: Wird zu einer gut gekühlten Lösung von p-Oxybenzoesäure in Natronlauge und etwas Wasser p-Carbometoxy-oxybenzoyl-chlorid gegeben, so scheidet sich das Natriumsalz des Kuppelungs-

36. Vergl. B. d. D. chem: Ges:, 42, 1, 1016,
37. B. d. D; chem; Ges., 46, 3, 1 (1913).
38. J. pr. (2), 28, 208.

produktes ab, das sich durch verdünnte Salzsäure zerlegen läßt[39].

Diese Carbometoxyverbindung kann mit verdünnten Alkalien, z. B. mit n-Ammoniak, sehr leicht verseift werden. Das Produkt ist identisch mit der p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure von Klepl. Ich habe nun den Versuch von E. Fischer wiederholt, dabei aber an Stelle der Carbometoxyverbindung wiederum den Acetylkörper mit gutem Erfolg verwendet.

Triacetylgalloyl-p-oxybenzoesäure.
$(CH_3CO.O)_3.C_6H_2.CO.O.C_6H_4.COOH$

Zu einer stark gekühlten Lösung von 2,5 g p-Oxybenzoesäure in 16 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) und 5 ccm Wasser wurden im Laufe von $^3/_4$ Stunden, abwechselnd in je sechs Portionen, 5,5 g Triacetylgalloyl-chlorid, welches in 150 ccm trockenem Aether gelöst war, und 14 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) unter anhaltendem kräftigen Schütteln gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde die wässerige Schicht vom Aether abgehoben und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei entstand ein farbloser kristallinischer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus wenig warmem Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute 4,1 g oder 57% der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° und 11 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1101 g Subst. gaben: 0,2318 g CO_2 u. 0,0410 g H_2O.
Für $C_{20}H_{16}O_{10}$ (416,1)

39. Vergl. auch d. experimentellen Teil.

Ber.: C 57,69; H 3,86.
Gef.: C 57,42; H 4,16.

Die Triacetylgalloyl-p-oxybenzoesäure bildet aus Alkohol umkristallisiert längliche Platten. Sie schmilzt nach vorherigem Sintern bei 176—178° (unkorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie löst sich sehr leicht in Aceton, warmem Aethylalkohol, Benzol und Chloroform, ferner leicht in Essigäther, dagegen in Wasser und Aether ziemlich schwer. Versetzt man die Aceonlösung mitt Wasser, so fällt die Säure wieder kristallinisch aus. Die alkoholische Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Galloyl-p-oxybenzoesäure.

$C_6H_2(OH)_3 . CO . O . C_6H_4 . COOH$

Die Verseifung des Acetylkörpers in die freie Galloyl-p-oxybenzoesäure habe ich ganz ähnlich ausgeführt, wie es von E. Fischer früher bei der Carbomethoxyverbindung beschrieben wurde[40].

4,2 g reiner Acetylkörper wurden bei Abschluß des Luftsauerstoffs mit 63 ccm n-Ammoniak behandelt, wobei der Acetylkörper in einigen Minuten in Lösung ging. Sie wurde zwei Stunden bei Zimmertemperatur (16—18°) aufbewahrt, dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, der ausfallende voluminöse Niederschlag auf der Nutsche abgesaugt und mit so viel Wasser gewaschen, bis mit Silbernitrat keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden konnte. Ausbeute 2,2 g oder 76% der Theorie.

Die gut getrocknete Substanz wurde zur Reinigung in

40. B. d. D. chem. Ges., 41, 2, 2888 (1908).

der 25 fachen Menge eines Gemisches von zwei Teilen Aceton und drei Teilen Wasser mit wenig Tierkohle einige Minuten aufgekocht und filtriert. Bei langsamer Abkühlung der Lösung schied sich die Säure als schweres glänzendes Pulver ab.

Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz bei 107° und 15 mm über P_2O_5 getrocknet. In Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von E. Fischer wurde dabei ein Gewichtsverlust beobachtet, der anderhalb Mol. H_2O entspricht.

0,1521 g lufttrockene Substanz verloren 0,0124 g H_2O.
Für $C_{14}H_{10}O_7 + 1\frac{1}{2} H_2O$ (317)
Ber.: 8,52 H_2O.
Gef.: 8,15 H_2O.

0,1482 g getr. Subst.: 0,3138 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.
Für $C_{14}H_{10}O_7$ (290)
Ber.: C 57,92; H 3,47.
Gef.: C 57,75; H 3,71.

Auch der Zersetzungspunkt meines Präparates (etwa 255°) und sein ganzes Verhalten stimmte mit den Eigenschaften des früher (l. c.) beschriebenen Präparates überein.

3, 4, 5-Trioxybenzophenon.

$C_6H_2(OH)_3 . CO . C_6H_5$

Auch hier konnte ich mich im Wesentlichen der Vorschrift anschließen, welche E. Fischer[41] für die Dar-

41. B. d. D. chem. Ges., 42, 1, 1018 (1909).

stellung aus Carbomethoxygalloylchlorid und Benzol angegeben hat.

5 g Triacetylgalloyl-chlorid wurden in 20 ccm thiophenfreiem Benzol in der Wärme gelöst, abgekühlt und zu dieser Lösung 5 g frisch sublimiertes, gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Alsbald begann schon in der Kälte Entwicklung von Salzsäure und Abscheidung einer braunen Masse. Nachdem die Lösung unter häufigem Schütteln noch etwa 1 Stunde auf 75—80° erwärmt war, war die Salzsäureentwicklung fast beendet. Die ganze Masse wurde jetzt zusammen mit dem Benzol auf Eis gegossen, mit konz. Salzsäure verrieben und schließlich mit Aether aufgenommen.

Die von der salzsauren Flüssigkeit abgehobene und mit Wasser gewaschene Benzol-Aetherlösung, die rot gefärbt war, ließ beim Eindampfen im Vakuum ein zähes Oel, welches keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Die Acetylgruppen schienen bei der obigen Operation größtenteils herausgetreten zu sein. Um sie völlig zu entfernen, wurde das Oel in 60 ccm n-Natronlauge gelöst und 20 Minuten unter Durchleitung von Wasserstoff erwärmt. Als nun mit Salzsäure übersättigt und zur Entfernung des Benzols im Vakuum bis zur Hälfte eingedampft wurde, schied sich ein gelber Kristallbrei aus, dessen Menge noch zunahm bei Abkühlung auf 0°. Nun wurde er mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung im Vakuum verdampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Da die Substanz noch Gallussäure enthielt, wurde sie mit Kaliumbikarbonat behandelt. Der ungelöste Anteil wurde wieder mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdampft und schließlich aus Wasser umkristallisiert. Längliche Kristallblätter. Schmelzpunkt 174—176° (unkorr.).

Die Ausbeute betrug 1,3 g oder 36% der Theorie. Zur Bestimmung des Kristallwassers wurde die Substanz bei 78° und 11 mm bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1240 g Subst. gaben 0,0087 g H_2O.
Für $C_{13}H_{10}O_4 + H_2O$ (248)
Ber.: H_2O 7,26.
Gef.: H_2O 7,01.

Für die Analyse wurde der Körper ebenfalls bei 78° und 11 mm über P_2O_5 getrocknet.

0,1153 g Subst. gaben 0,2865 g CO_2 und 0,046 g H_2O.
Ber.: C 67,82; H 4,34.
Gef.: C 67,77; H 4,50.

Wie der Schmelzpunkt entsprachen auch die übrigen Eigenschaften meines Präparates ganz den Angaben, welche Emil Fischer für sein Trioxybenzophenon aus Tricarbomethoxy-galloylchlorid und Benzol machte.

Acetyl-p-oxybenzoyl-chlorid-
$CH_3 . CO . O . C_6H_4 . COCl$

Die dem Chlorid zugrunde liegende Säure, die Acetyl-p-oxybenzoesäure ist schon von Klepl[42] erhalten worden durch Erwärmen von p-Oxybenzoesäure mit Essigsäureanhydrid. Ich habe auf 1 Mol. Oxybenzoesäure 2½ Mol. Anhydrid verwendet und das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade in Gegenwart von wenig Chlorzink erwärmt. Die in befriedigender Ausbeute erhaltene Substanz wurde zur Reinigung aus Chloroform umkristallisiert.

10 g gut getrocknete und gepulverte Acetyl-p-oxybenzoesäure werden mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff übergossen und dazu unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit 11,5 g frisch gepulvertes Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Beim

42. Klepl, Journal f. praktische Chem. (2), 28, 211 (1883).

Schütteln tritt schnell Reaktion ein unter Entwicklung von Salzsäure und bei kräftigem Schütteln erhält man nach etwa $^1/_4$ Stunde eine klare, nahezu farblose Lösung. Nun werden Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid unter stark vermindertem Druck verdampft. Der ölige Rückstand geht bei einem Druck von 15 (11 mm) fast völlig bei 154—155° (151—152°) als farblose Flüssigkeit über, die rasch in langen Nadeln oder Prismen erstarrt. Das Präparat ist schon recht rein. Die Ausbeute beträgt 8,3 g oder 75% der Theorie.

0,2192 g Substanz gaben 0,1560 g AgCl.
Für $C_9H_7O_3Cl$ (198,46)
Ber.: Cl 17,87.
Gef.: Cl 17,66.

Das Acetyl-p-oxybenzoylchlorid schmilzt bei 30°. Es löst sich leicht in Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Acetyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure.

$CH_3 . CO . O . C_6H_4 . CO . O . C_6H_4 . COOH$

Zu einer gut gekühlten Lösung von 3,6 g p-Oxybenzoesäure (1 Mol.) in 23,5 ccm n-Natronlauge (1 Mol.) und 10 ccm Wasser gibt man im Laufe von etwa 1 Stunde abwechselnd in je 5 Portionen eine Lösung von 5,2 g Acetyl-p-oxybenzoylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm trockenem Aether und 23,4 ccm n-Natronlauge unter anhaltendem starken Schütteln. Während der Reaktion scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz des Kuppelungsproduktes kristallinisch ab. Der Niederschlag wird auf der Nutsche abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Für die Zerlegung

suspendiert man das Natriumsalz in ziemlich viel heißem Essigäther und fügt tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu, bis klare Lösung entstanden ist. Nun hebt man die Essigesterlösung von der wässerigen Flüssigkeit ab und kühlt erstere in einer Kältemischung. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich eine Kristallmasse aus, die zur Reinigung nochmals aus heißem Essigester umkristallisiert wird. Aus der Mutterlauge des Natriumsalzes fällt beim Ansäuern noch eine kleine Menge Acetyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure aus. Ausbeute 6,7 g oder 85% der Theorie.

Die Säure schmilzt im Kapillarrohr nach vorheriger Sinterung bei 216—218° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde bei 107° und 11 mm über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0,1418 g Subst.: 0,3392 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
Für $C_{16}H_{12}O_6$ (300)
Ber.: C 64,00; H 4,00.
Gef.: C 63,75; H 4,26.

Die Acetyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure löst sich sehr leicht in warmem Aceton, wenig schwerer in warmem Alkohol und Essigäther, dagegen schwer in Aether, Benzol und Chloroform.

Die Acetylverbindung läßt sich ganz auf die gleiche Art, wie es E. Fischer früher bei der Carbomethoxyverbindung beschrieben hat[43], in die freie

p-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure

verwandeln. Hierfür löst man 1 g des reinen Acetylkörpers in 70 Teilen warmem Aceton und gibt zu der entstandenen, abgekühlten Lösung 10 ccm n-Ammoniak. Dabei scheidet

43. Vergl. auch Ber. d. D. chem. Ges., 42, 1, 217 (1909).

sich ein Kristallbrei aus, der durch Zusatz von etwas Wasser in Lösung gebracht wird. Man läßt nun die Lösung bei 22—25° über Nacht stehen. Wird dann die Flüssigkeit angesäuert, so bleibt sie zunächst klar, aber beim Zusatz von viel Wasser fällt die p-Oxybenzoyl-oxybenzoesäure als farbloser Niederschlag aus. Die abgesaugte und mit kaltem Wasser gewaschene Substanz wird bei 100° getrocknet.

Zur Reinigung wird die Säure in etwa 30 Teilen Aceton in der Wärme gelöst und die Lösung dann mit soviel heißem Wasser versetzt, bis sie sich eben zu trüben beginnt. Beim langsamem Abkühlen erhält man eine voluminöse Masse von mikroskopischen Prismen. Ausbeute 0,7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° und 15 mm getrocknet.

0,1480 g Subst.: 0,3317 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.
Für $C_{14}H_{10}O_5$ (258)
Ber.: C 65,10; H 3,90.
Gef.: C 64,81; H 4,22.

Die Eigenschaften der Säure stimmen, wie zu erwarten war, völlig mit den Angaben von Klepl und von E. Fischer überein. Den Schmelzpunkt fand ich wie E. Fischer unscharf gegen 270° (unter Zersetzung).

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin von Ostern 1916 bis August 1917 unter Leitung Seiner Exzellenz des Herrn Geheimrats Professor Dr. Emil Fischer ausgeführt.

Auch an dieser Stelle gestatte ich mir, Seiner Exzellenz meinen ergebensten Dank für seine vielseitige Unterstützung auszusprechen.

Seinem Assistenten, Herrn Dr. Bergmann bin ich auch für manchen guten Rat zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 10. Mai 1892 wurde ich, A. Refik Kadisadé, Mohammedaner, als Sohn des aus Angora stammenden türkischen Obersten M. Tewfik Kadisadé und seiner Frau Nurijé Hanum in Janina (frühere türkische Provinzhauptstadt in Südalbanien) geboren. Von 1900 bis 1904 besuchte ich die Volksschule in Janina, mußte aber nach dem Tode meines Vaters in Begleitung meiner Mutter nach Angora (Kleinasien) übersiedeln, wo ich das Gymnasium besuchte und 1910 das Abiturientenexamen ablegte. Im Oktober desselben Jahres wurde ich auf Kosten der türkischen Regierung nach Deutschland geschickt. Zwecks Erlernung der deutschen Sprache hielt ich mich bis Ostern 1912 als Gastschüler des Realgymnasiums in Reichenbach (Schlesien) auf. Darauf wurde ich als Student der Chemie auf der Universität Berlin immatrikuliert. Bei Kriegsausbruch kehrte ich nach Konstantinopel zurück und wurde hier auf der Kriegsschule als Offiziersaspirant ausgebildet. Anfang 1915 wurde ich vom Militärdienst entlassen, so daß ich in Berlin mein Studium fortsetzen konnte. Im Wintersemester 1915/16 beendete ich im I. Chemischen Institut das Verbandsexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren und Dozenten v. Baeyer, Biedermann, Fischer, Gabriel, Lasson, Lockmann, Marckwald, Rubens, Stähler, Stumpf, Thoms und Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 25. Juli 1918.